

Practitioner's Docket No.: 782\_192

PATENT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re the application of: Tsuneaki OHASHI

Filed: Concurrently Herewith

For: CORROSION-RESISTIVE MEMBERS

Box Patent Application  
Assistant Commissioner for Patents  
Washington, DC 20231

I hereby certify that this paper or fee is being deposited with the United States Postal Service "Express Mail Post Office to Addressee" service under 37 CFR 1.10 addressed to the **Box Patent Application**, Assistant Commissioner for Patents, Washington D.C. 20231 on October 18, 2001 under "EXPRESS MAIL" mailing label number EL872580142US.

*Elizabeth A. VanAntwerp*  
Elizabeth A. VanAntwerp

J1040 U.S. PTO  
09/982542  
10/18/01

CLAIM FOR PRIORITY

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application filed in the following foreign country is hereby requested for the above-identified application and the priority provided in 35 USC 119 is hereby claimed:

Japanese Application 2000-318,125 filed October 18, 2000.

In support of this claim, a certified copy of the Japanese Application is enclosed herewith.

Respectfully submitted,

*Kevin C Brown*

Kevin C. Brown  
Reg. No. 32,402

October 18, 2001

Date

KCB/eav

BURR & BROWN  
P.O. Box 7068  
Syracuse, NY 13261-7068

Customer No.: 025191  
Telephone:(315) 233-8300  
Facsimile:(315) 233-8320

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

J1040 U.S. PRO  
09/982542  
10/18/01

This is to certify that the annexed is a true copy  
of the following application as filed with this Office.

Date of Application : October 18, 2000

Application Number : Japanese Patent Application  
No. 2000-318125

Applicant(s) : NGK INSULATORS, LTD.

Certified on June 26, 2001

Commissioner,  
Patent Office                      Kozo OIKAWA (Sealed)

Certification No. 2001-3060322

特 2 0 0 0 - 3 1 8 1 2 5

【書類名】 特許願

【整理番号】 00P00605

【提出日】 平成12年10月18日

【あて先】 特許庁長官 及川 耕造 殿

【国際特許分類】 H01L 21/00

【発明の名称】 耐蝕性部材

【請求項の数】 9

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 5 6 号 日本碍子株式  
会社内

【氏名】 大橋 玄章

【特許出願人】

【識別番号】 000004064

【氏名又は名称】 日本碍子株式会社

【代理人】

【識別番号】 100072051

【弁理士】

【氏名又は名称】 杉村 興作

【選任した代理人】

【識別番号】 100059258

【弁理士】

【氏名又は名称】 杉村 暁秀

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 074997

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

特 2 0 0 0 - 3 1 8 1 2 5

【包括委任状番号】 9703804

【書類名】 明細書

【発明の名称】 耐蝕性部材

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 イオン衝撃をもたらす腐食性ガスに対して曝露されるべき耐蝕面が設けられている耐蝕性部材であって、

前記耐蝕性部材の少なくとも一部が開気孔率 5 % 以下の窒化珪素焼結体からなり、この窒化珪素焼結体が前記耐蝕面を構成しており、前記窒化珪素焼結体の前記耐蝕面と垂直に交わる面を副面としたとき、互いに垂直方向に位置する 2 つの副面の間の配向指数が 0. 8 以上、1. 2 以下であり、前記耐蝕面と前記副面との間の配向指数が 1. 5 以上であることを特徴とする、耐蝕性部材。

[ 2 つの副面の間の配向指数 =

$$[ I s 1 ( 3 2 0 ) / ( I s 1 ( 3 2 0 ) + I s 1 ( 0 0 2 ) ) ] / [ I s 2 ( 3 2 0 ) / ( I s 2 ( 3 2 0 ) + I s 2 ( 0 0 2 ) ) ] ;$$

( I s 1 ( 3 2 0 ) は、一方の副面 I s 1 における  $\beta$  型窒化珪素の 3 2 0 面による X 線回折強度を示し、I s 1 ( 0 0 2 ) は、副面 I s 1 における  $\beta$  型窒化珪素の 0 0 2 面による X 線回折強度を示し、I s 2 ( 3 2 0 ) は、他方の副面 I s 2 における  $\beta$  型窒化珪素の 3 2 0 面による X 線回折強度を示し、I s 2 ( 0 0 2 ) は、副面 I s 2 における  $\beta$  型窒化珪素の 0 0 2 面による X 線回折強度を示す)

:

耐蝕面と副面との間の配向指数 =

$$[ I m ( 3 2 0 ) / ( I m ( 3 2 0 ) + I m ( 0 0 2 ) ) ] / [ I s ( 3 2 0 ) / ( I s ( 3 2 0 ) + ( I s ( 0 0 2 ) ) ) ] ;$$

( I m ( 3 2 0 ) は、耐蝕面 m における  $\beta$  型窒化珪素の 3 2 0 面による X 線回折強度を示し、I m ( 0 0 2 ) は、耐蝕面 m における  $\beta$  型窒化珪素の 0 0 2 面による X 線回折強度を示し、I s ( 3 2 0 ) は、副面 I s における  $\beta$  型窒化珪素の 3 2 0 面による X 線回折強度を示し、I s ( 0 0 2 ) は、副面 I s における  $\beta$  型窒化珪素の 0 0 2 面による X 線回折強度を示す)

【請求項 2】 前記窒化珪素焼結体における 1 a 族元素および 4 a - 3 b 族元素の合計含量が 5 0 重量 p p m 以下であることを特徴とする、請求項 1 記載の部

材。

【請求項 3】前記窒化珪素焼結体において、2 a 族元素および 3 a 族元素からなる群より選ばれた一種以上の元素が、金属元素換算で窒化珪素に対して外配で合計 1 - 1 5 モル % 含有されていることを特徴とする、請求項 1 または 2 記載の部材。

【請求項 4】前記窒化珪素焼結体が、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、マグネシウム、イットリウムおよびランタノイド元素からなる群より選ばれた一種以上の元素を含有していることを特徴とする、請求項 3 記載の部材。

【請求項 5】前記窒化珪素焼結体が、マグネシウム、イットリウム、イッテルビウム、セリウム、サマリウムおよびランタンからなる群より選ばれた一種以上の元素を含有していることを特徴とする、請求項 4 記載の部材。

【請求項 6】前記 2 a 族元素および 3 a 族元素からなる群より選ばれた一種以上の元素の酸化物を含有することを特徴とする、請求項 3 - 5 のいずれか一つの請求項に記載の部材。

【請求項 7】熱伝導率が  $50 \text{ W/m} \cdot \text{K}$  以下であることを特徴とする、請求項 1 - 6 のいずれか一つの請求項に記載の部材。

【請求項 8】前記腐食性ガスがハロゲン系腐食性ガスまたはハロゲン系腐食性ガスのプラズマであることを特徴とする、請求項 1 - 7 のいずれか一つの請求項に記載の部材。

【請求項 9】請求項 1 - 8 のいずれか一つの請求項に記載の耐蝕性部材を基材とすることを特徴とする、半導体製造用製品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、イオン衝撃をもたらす腐食性ガスに対して曝露されるべき耐蝕面が設けられている耐蝕性部材に関するものであり、またこれを基材として使用した半導体製造用製品に関するものである。

【0002】

【従来の技術】超 L S I のメモリー容量の拡大に伴ない、微細加工化がますます進行するに従って、ケミカルな反応を必要とするプロセスが拡大してきている。

特に、スーパークリーン状態を必要とする半導体製造用装置ではデポジション用ガス、エッチング用ガス、クリーニング用ガスとして、塩素系ガス、弗素系ガス等のハロゲン系腐蝕性ガスが使用されている。

【0 0 0 3】これらの腐蝕性ガスに接触させた状態で加熱するための加熱装置として、例えば、熱CVD装置等の半導体製造装置においては、デポジション後に $\text{ClF}_3$ 、 $\text{NF}_3$ 、 $\text{CF}_4$ 、 $\text{HF}$ 、 $\text{HCl}$ 等のハロゲン系腐蝕性ガスからなる半導体クリーニングガスを用いている。また、デポジション段階においても、 $\text{WF}_6$ 、 $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ 等のハロゲン系腐蝕性ガスを成膜用ガスとして使用している。

【0 0 0 4】窒化珪素は、ウェハー成分であるSiが主体の化合物であることから、Si、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{SiC}$ と共に半導体製造装置、特にチャンバー内の部材に用いられている。本出願人は、特開平5-251365号公報において、窒化珪素焼結体を $\text{ClF}_3$ ガスに対して高温で曝露すると、表面状態が変化し、パーティクルが発生することを開示した。

【0 0 0 5】

【発明が解決しようとする課題】窒化珪素部材が曝される環境は種々あるが、例えばエッチャーでは、イオン衝撃により部材腐食が加速されたり、部材成分がプラズマのイオン衝撃によりスパッタされたりしてウェハーの汚染の原因となる。デザインルールが0.1  $\mu\text{m}$ に近くなってきたため、このような問題は、以前にも増して顕在化しつつある。

【0 0 0 6】本発明の課題は、イオン衝撃をもたらす腐食性ガスに対して曝露されるべき耐蝕面が設けられている耐蝕性部材であって、窒化珪素焼結体を耐蝕面に利用しつつ、かつこの耐蝕面の耐蝕性を向上させることである。

【0 0 0 7】

【課題を解決するための手段】本発明は、イオン衝撃をもたらす腐食性ガスに対して曝露されるべき耐蝕面が設けられている耐蝕性部材であって、耐蝕性部材の少なくとも一部が開気孔率5%以下の窒化珪素焼結体からなり、この窒化珪素焼結体が耐蝕面を構成しており、窒化珪素焼結体の耐蝕面と垂直に交わる面を副面としたとき、互いに垂直方向に位置する2つの副面の間の配向指数が0.8以上、1.2以下であり、耐蝕面と副面との間の配向指数が1.5以上であることを

特徴とする。

[ 2 つの副面の間の配向指数 =

$$[ I_{s1}(320) / ( I_{s1}(320) + I_{s1}(002) ) ] / [ I_{s2}(320) / ( I_{s2}(320) + I_{s2}(002) ) ] ;$$

(  $I_{s1}(320)$  ) は、一方の副面  $I_{s1}$  における  $\beta$  型窒化珪素の 3 2 0 面による X 線回折強度を示し、 $I_{s1}(002)$  は、副面  $I_{s1}$  における  $\beta$  型窒化珪素の 0 0 2 面による X 線回折強度を示し、 $I_{s2}(320)$  は、他方の副面  $I_{s2}$  における  $\beta$  型窒化珪素の 3 2 0 面による X 線回折強度を示し、 $I_{s2}(002)$  は、副面  $I_{s2}$  における  $\beta$  型窒化珪素の 0 0 2 面による X 線回折強度を示す)

:

耐蝕面と副面との間の配向指数 =

$$[ I_m(320) / ( I_m(320) + I_m(002) ) ] / [ I_s(320) / ( I_s(320) + ( I_s(002) ) ) ] ;$$

(  $I_m(320)$  ) は、耐蝕面  $m$  における  $\beta$  型窒化珪素の 3 2 0 面による X 線回折強度を示し、 $I_m(002)$  は、耐蝕面  $m$  における  $\beta$  型窒化珪素の 0 0 2 面による X 線回折強度を示し、 $I_s(320)$  は、副面  $I_s$  における  $\beta$  型窒化珪素の 3 2 0 面による X 線回折強度を示し、 $I_s(002)$  は、副面  $I_s$  における  $\beta$  型窒化珪素の 0 0 2 面による X 線回折強度を示す)

【 0 0 0 8 】 測定に際しては以下の条件によった。

測定装置:

X 線:  $Cu K \alpha$  線

管電圧:

$I(320)$  の回折角  $2\theta = 61.3^\circ$

$I(002)$  の回折角  $2\theta = 64.0^\circ$

【 0 0 0 9 】 上記において、例えば、副面  $I_{s1}$  における  $\beta$  型窒化珪素の 3 2 0 面による X 線回折強度とは、副面  $I_{s1}$  に対して  $\theta - 2\theta$  法により X 線を照射したときの、 $\beta$  型窒化珪素の 3 2 0 面による回折強度の測定値を指している。

【 0 0 1 0 】 以下、本発明について説明する。本発明者は、窒化珪素焼結体を構成する窒化珪素の結晶粒子の配向性を特定状態に制御することによって、窒化珪



素焼結体の耐蝕性、特にハロゲン系腐食性ガスやそのプラズマに対する耐蝕性が著しく増大し、パーティクルの発生が抑制されることを見出し、本発明に到達した。

【0011】窒化珪素は、結晶学的には六方晶に属し、円環状の結晶構造を有する。言い換えると、c軸方向は円環に垂直方向であり、a軸あるいはb軸方向は円環と平行方向である。窒化珪素焼結体の曝露面から見たときに、c軸方向の充填密度が高いと、その面における002面の回折強度 $I(002)$ は増加する。窒化珪素焼結体の曝露面から見たときに、a、b軸方向の充填密度が高いと、その面における320面の回折強度 $I(320)$ は増加する。

【0012】ここで、 $I_m(320)$ は、耐蝕面における $\beta$ 型窒化珪素の320面によるX線回折強度を示す。従って、 $I_m(320)$ が大きいと、a、b軸方向の充填密度が高いことを示している。また、 $I_m(002)$ は、耐蝕面における $\beta$ 型窒化珪素の002面によるX線回折強度を示す。従って、 $I_m(002)$ が大きいと、c軸方向の充填密度が高いことを示している。

【0013】従って、上記の式 $[I_m(320) / (I_m(320) + I_m(002))]$ は、耐蝕面側から見たときの、a、b軸方向の充填密度の、全強度に対する割合を示している。 $[I_s(320) / (I_s(320) + I_s(002))]$ は、副面側から見たときの、a、b軸方向の充填密度の、全強度に対する割合を示している。

【0014】従って、 $[I_m(320) / (I_m(320) + I_m(002))] / [I_s(320) / (I_s(320) + I_s(002))]$ が1.5以上であるということは、副面側から見た場合に比べて、図1の耐蝕面m側から見たときに、a、b軸方向の充填密度が相対的に大きいことを示している。このように、耐蝕面m側から見たときに、a、b軸方向の充填密度を増大させることは、円環形状の結晶構造が耐蝕面mに対して垂直方向に優先的に配向されていることを意味している。

【0015】本発明者は、この点に着目し、研究したところ、矢印Aのようにイオン衝撃を受けながら窒化珪素焼結体が腐食していく場合には、円環形状の結晶構造を耐蝕面に対して垂直方向に優先的に配向させることによって、耐食性が向

上することを発見した。

【0016】耐蝕面と副面との間の配向指数は、2.5以上であることが更に好ましい。また、この上限は特にないが、10以下のものが製造し易い。

【0017】なお、耐蝕面は1つの耐蝕性部材に2つ以上あってもよい。また、副面は、図1に示すように耐蝕面mに対して2つあり、各副面s1とs2とは互いに直交している。このため、 $I_m(320) / (I_m(320) + I_m(002))$  は一定であるが、 $[I_s(320) / (I_s(320) + I_s(002))]$  は一定しない。しかし、本発明においては、いずれの副面に対しても、 $[I_m(320) / (I_m(320) + I_m(002))] / [I_s(320) / (I_s(320) + I_s(002))]$  が1.5以上である。

【0018】次に、本発明の窒化珪素焼結体は、互いに垂直方向に位置する2つの副面s1とs2との間の配向指数が0.8以上、1.2以下である。これは、言い換えると耐蝕面mに平行な方向に見たときに、結晶粒子に実質的に配向性がないことを意味している。

【0019】なお、2つの副面s1とs2との組み合わせは、1つの耐蝕面に対して幾つも設定することができる。しかし、本発明においては、どのような副面s1とs2との組み合わせに対しても、前記配向指数が0.8-1.2である。

【0020】また、本発明者は、耐蝕性部材の純度にも着目した。窒化珪素焼結体には、2a族もしくは3a族元素（ランタノイドを含む）を含ませることが好ましい。これらの元素は、安定なハロゲン化物を形成するからと考えられる。ここでランタノイド元素とは、La,Ce,Pr,Nd,Pm,Sm,Eu,Gd,Tb,Dy,Ho,Er,Tm,Yb,Luである。

【0021】特に、原子量の大きい（重い）元素が更に好ましい（Ca、Sr、Ba、Y、ランタノイド元素）。2a族、3a族元素の含有によって、耐蝕性部材の腐食減量が少なくなる。

【0022】こうした元素の中では、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、マグネシウム、イットリウムおよびランタノイド元素からなる群より選ばれた一種以上の元素が更に好ましく、マグネシウム、イットリウム、イッテルビウム、セリウム、サマリウムおよびランタンからなる群より選ばれた一種以上の元素が

一層好ましい。

【0023】2a族、3a族の元素は、酸化物の形で含有させることが最も好ましいが、元素単体や窒化物の形で含有させることもできる。

【0024】窒化珪素焼結体においては、2a族元素および3a族元素からなる群より選ばれた一種以上の元素が、金属元素換算で窒化珪素に対して外配で合計1-15モル%含有されていることが好ましい。これを1mol%以上とすることによって、良好な気孔率の小さい焼結体を得られ、前述した腐食減量の低減という作用効果が顕著になる。この配合量は1.5mol%以上が更に好ましい。

【0025】また、窒化珪素焼結体において、助剤が多すぎると、いわゆる粒界相がXRDにて容易に検出できるレベルまで析出してしまい、粒界/窒化珪素粒のエッチレート差による選択腐食が進行し、パーティクル汚染をまねいたり、またイオン衝撃によりスパッタされる確率が大きくなる。また、熱膨張係数も大きくなるので、加熱されるとウェハとの熱膨張差により位置関係がずれたりして、デバイスの歩留りを下げるかもしれない。このため、2a族元素および3a族元素からなる群より選ばれた一種以上の元素の量は、金属元素換算にてSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 1モルに対して1.5mol%以下が好ましい。この配合量は1.2mol%以下が更に好ましい。

【0026】2a族、3a族以外の成分は少ない方が好ましい。具体的には、窒化珪素焼結体における1a族元素および及び4a-3b族元素の合計含量が50重量ppm以下であることが好ましい。

【0027】1a族元素とは、Li, Na, K, Rb, Cs であり、4a-3b族元素とは、Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Ru, Ir, Ni, Pd, Pt, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, B, Al, Ga, In, Tl である。

【0028】アルカリ元素(1a族)や4a~2b族元素は、ウェハープロセスに対して悪影響を与えることは知られている。しかし、本発明者は、Al等の3b族元素も耐蝕性部材の成分としては好ましくないことを発見した。即ち、3b族元素を窒化珪素焼結体に含有させると、イオン衝撃を受けた場合、スパッタされ易く、ウェハへの付着をまねく可能性があったためである。こういった付着はメタルコンタミネーションやエッチング不良を引き起こす。

【0029】難焼結材料である窒化珪素の焼結において、Al成分を1-3重量%程度添加することで焼結を促進させることが通常である。また、Al成分は、窒化珪素結晶自体の改質を目的として通常添加されており、原料中の不純物として容認されやすく、焼結助剤としてもしばしば添加される成分である。このような成分が、スパッタ現象という観点からは好ましからざる成分であるということは、意外な発見であった。

【0030】窒化珪素焼結体の熱伝導率は、一般的には、用途により高い方が好ましい場合と低い方が好ましい場合がある。しかし、窒化珪素焼結体の場合、熱伝導率が高いのは、窒化珪素結晶が大きく成長していることを意味する。窒化珪素結晶があまりにも大きく成長すると、配向し易くはなるが、腐食され具合が不均一となり、パーティクル発生の一因となるため、あまり成長させない方が好ましい。このため、熱伝導率が50 W/m・K以下であることが好ましい。

【0031】本発明の耐蝕性部材の製法は特に限定されるものではないが、次の製法によって製造可能である。即ち、窒化珪素粉末に対して、2a族、3a族元素の単体、もしくはその化合物を金属元素換算で合計1-15mol%外配にて加えて原料（混合粉末）を得る。この原料粉末を、N<sub>2</sub>圧1-5atmの雰囲気中で灰分0.5重量%以下のカーボンにて取り囲みながら、一軸加圧焼成し、焼成体を得る。この焼成体の加圧された面が耐蝕面となるように加工し、耐蝕性部材を得る。

【0032】窒化珪素原料はα型が好ましい。α型の方が高純度なものを得やすいからである。目安として、1a族、及び4a族～3b族の合計が500重量ppm以下が好ましく、200重量ppm以下が更に好ましい。原料の粒径は、平均径として1μm以下が好ましい。

【0033】原料粉末中に塩素やフッ素を若干量含ませると、焼結体の高純度化に有効と思われるので、合計で塩素および／またはフッ素が合計で20～1000重量ppm含まれていることが好ましい。塩素やフッ素は必ずしも窒化珪素原料中に含まれていなくても良く、助剤として原料に対して外配添加しても良い。

【0034】2a族、3a族元素の添加形態は、適宜選択すれば良いが、酸化物粉末が入手し易い。2a族、3a族元素の窒化珪素原料粉末への添加量は、金属元素換算で窒化珪素Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 1molに対して1～15molが好ましい。配向の度合は、助

剤の種類等により異なり、2a族、3a族元素の添加が好ましい。特に、Y2O3は配向性の観点から好ましい。

【0035】原料粉末を適当な方法にて混合、造粒し、例えば金型プレス法にて成形する。この成形体を高純度カーボンシートで包み、N2圧1～5 atmにて約1700-1900℃にてホットプレス法にて焼成する。

【0036】これにより、本発明に規定する配向性を有する焼結体を得られる。この焼結体は、2a族、3a族元素を1～15モル%含み、1a族、及び4a族～3b族の合計が50ppm以下である。このような超高純度性を達成するためには、原料にある程度ハロゲン元素を含ませたり、高純度カーボンシートに成形体を包むことは有効である。高純度活性炭の類を成形体に若干混合することも有効である。焼結体を得たあとは、種々の加工法により、主面が曝露面となるよう所望の形状を得る。

【0037】用いるカーボンシートや活性炭等の炭素質部材は、灰分の含有量が0.5重量%以下であることが好ましく、10重量ppm以下であることが更に好ましい。

【0038】本発明の耐蝕性部材は、各種の製品に対して適用することができる。こうした製品として、電磁波透過窓、高周波電極装置、高周波プラズマを発生させるためのチューブ、高周波プラズマを発生させるためのドームを例示できる。また、本発明の耐蝕性部材は、半導体ウエハーを設置するためのサセプターの基材として使用できる。こうしたサセプターとしては、セラミック静電チャック、セラミックスヒーター、高周波電極装置を例示することができる。その他、シャドーリング等のリング類、チャンバー内張、ガスシャワープレート、ノズル類、ダミーウエハー、半導体ウエハーを支持するためのリフトピン、シャワー板等の各半導体製造用装置用の基材として、使用することができる。

【0039】本発明の耐蝕性部材が曝露される腐食性ガスは限定されないが、ハロゲン系腐食性ガスが好ましく、塩素系またはフッ素系腐食性ガスまたはそのプラズマが特に好ましい。塩素系ガスとしては、 $\text{Cl}_2$ 、 $\text{BCl}_3$ 、 $\text{ClF}_3$ 、 $\text{HCl}$ を例示できる。フッ素系腐食性ガスとしては、 $\text{ClF}_3$ 、 $\text{NF}_3$ 、 $\text{CF}_4$ 、 $\text{WF}_6$ を例示できる。

【 0 0 4 0 】

【実施例】（実験 1：実施例 1 1 および比較例 1 1）

$\alpha$  型の窒化珪素粉末 1 0 0 部に対してマグネシア粉末を外配で 3.5 モル%添加し、IPA（イソプロピルアルコール）中にて混合した。窒化珪素粉末は、比表面積  $11\text{m}^2/\text{g}$ 、平均粒径  $0.55\mu\text{m}$ 、K 量  $10\text{ppm}$ 、Na 量  $50\text{ppm}$ 、Ca 量  $40\text{ppm}$ 、Fe 量  $45\text{ppm}$ 、Cr 量  $20\text{ppm}$ 、Al 量  $40\text{ppm}$ 、F 量  $60\text{ppm}$ 、Cl 量  $30\text{ppm}$  である。マグネシアは 99.9% のグレードを用いた。

【 0 0 4 1 】混合粉末は、乾燥・解砕の後、金型プレスにて成形し、カーボンシートで覆ってからカーボン型に挿入し、2 気圧窒素中、 $1800^\circ\text{C}$  にてホットプレスした。キープ時間は 6 時間、加圧は  $20\text{MPa}$  である。カーボンシートはグラファイト質、灰分  $10\text{ppm}$  未満 (Al  $<1\text{ppm}$ 、Ti  $2\text{ppm}$ 、Mg  $8\text{ppm}$ 、Co  $<1\text{ppm}$ ) のものを使った。

【 0 0 4 2 】得られた円盤状焼結体（直径  $\phi 100\text{mm}$  × 厚さ  $25\text{mm}$ ）は、プレス方向に垂直な円板の主面が加圧面であり、側面（すなわち主面に垂直な面）は非加圧面である。

【 0 0 4 3 】また、焼結体から直径  $\phi 10\text{mm}$  × 厚さ  $3\text{mm}$  の試験片を切り出し、レーザーフラッシュ法によって熱伝導率を測定した。この際、試験片の両端面が加圧面となるように切り出した。また、焼結体から直径  $\phi 50\text{mm}$  × 厚さ  $1\text{mm}$  の試験片を切り出し、JIS C2141 に従って体積抵抗率を測定した。この際、試験片の両端面が加圧面となるように切り出した。

【 0 0 4 4 】また、焼結体から、 $4\text{mm} \times 3\text{mm} \times$  長さ  $40\text{mm}$  の細長い抗折棒を切り出し、JIS R1601 によって 4 点曲げ強度を測定した。更に、焼結体の密度と気孔率とをアルキメデス法によって測定し、焼結体の  $40\text{--}1000^\circ\text{C}$  間の線熱膨張係数の平均値を測定した。また、焼結体中の 1 a 族元素の含量、4 a - 3 b 族元素の含量、F の含量、Cl の含量を化学分析法によって測定した。また、前述の条件に従って、X 線回折法によって前記各配向指数を測定した。

【 0 0 4 5 】なお、4 点曲げ強度、密度、気孔率、線熱膨張係数、焼結体中の 1 a 族元素の含量、4 a - 3 b 族元素の含量、F の含量、Cl の含量、および配向指数を測定する際には、焼結体からそれぞれ断面長方形の棒状試料を切り出し、

この試料の4つの長手方向の面（側面）が耐蝕面および副面の双方を含むようにした。

【0046】この円盤状焼結体を切断し、縦20mm、横20mm、厚さ2mmの平板形状の試験片を切り出し、腐食試験を実施した。この際、実施例11においては、図1に示す試験片1において、前記主面が耐蝕面mとなるようにし、腐食性ガス（A）を曝露した。比較例11においては、試験片1において、前記側面が耐蝕面mとなるようにし、腐食性ガスを曝露した。各試験片について、前述の条件に従い、耐蝕面mと副面sとの間の配向指数および2つの副面s1、s2間の配向指数を測定した。

【0047】腐食試験は、フッ素系及び塩素系の各ガスについて実施した。フッ素系ガスに対する試験では、 $\text{NF}_3$  ガスとArを各100sccm（チャンバ圧は0.1torr）流し、誘導結合プラズマ（ICP）（13.56MHz、800W）にてガスをプラズマ化すると共に、直径 $\phi$ 200mmのサンプルステージに13.56MHz、300Wのバイアスを印加し、イオン衝撃を付与させた。サンプルステージ上には前記試験片を載置する。この時のステージ温度は約350℃、バイアス電圧Vdcは約400Vであった。測定した $\text{NF}_3$  腐食減量を焼結体密度で除し、腐食速度（ $\mu\text{m}/\text{hr}$ ）単位として算出した。この結果、加圧面（主面）を耐蝕面とした場合には約9 $\mu\text{m}/\text{hr}$ であり（実施例11）、副面を曝露面とした場合には、17 $\mu\text{m}/\text{hr}$ であり（比較例11）、約2倍の開きがあった。

【0048】なお、比較サンプルとしてシリコンウエハーを使用し、上記と同様の腐食試験を行った。この結果、 $\text{NF}_3$  腐食減量は約30 $\mu\text{m}/\text{hr}$ であった。

【0049】塩素系ガスに対する耐蝕性試験では、 $\text{Cl}_2$  ガス300sccmとArガス100sccm（チャンバ圧0.1torr）流し、ICP（13.56MHz、800W）にてプラズマ化すると共に、サンプルステージに13.56MHz、300Wのバイアスを印加し、イオン衝撃を付与させた。この時のステージ温度は約200℃、Vdcは約300Vであった。上記と同様に $\text{Cl}_2$  腐食減量を比較したところ、加圧面を耐蝕面とした場合（実施例11）には $\text{Cl}_2$  腐食減量が1.8 $\mu\text{m}/\text{hr}$ であり、側面を耐蝕面とした場合には約4 $\mu\text{m}/\text{hr}$ となった。シリコンウエハーの $\text{Cl}_2$  腐食減量は100 $\mu\text{m}/\text{hr}$ であった。

【0050】

【表1】

	単位	実施例11	比較例11	実施例21	実施例22	実施例23	実施例24
添加剤（金属元素として）	モル%	Mg : 3.5		Y : 1.8	Y : 5	Y : 3	Ce : 8.1
焼成温度	℃	1800		1900	1900	1900	1750
気孔率	%	0		0	0	0	0
密度	g/cm <sup>3</sup>	3.18		3.20	3.22	3.52	—
配向指数 耐蝕面 - 副面間		1.55		3.16	3.19	3.01	2
配向指数 2つの副面間		0.99		1.02	0.99	0.98	1.1
熱膨張係数	ppm/℃	3.1		3.1	3.2	3.4	3.3
熱伝導率	W/mK	30		37	40	45	33
4点曲げ強度	MPa	890		790	720	780	900
体積抵抗率	Ωcm	>1E+16		2. E+15	>1E+16	1. E+07	—
焼結体中のI a元素の含量	wt ppm	3	実施例11における副面を曝露させた	2	6	2	9
4 a - 3 b族元素の含量	wt ppm	34		16	25	14	18
Fの含量	wt ppm	2		<1	<1	<1	<1
Clの含量	wt ppm	66		33	35	63	59
NF3腐食減量	μm/hr	9	17	1.5	1.5	3	9
NF3腐食形態	μm/hr	濃化	—	顕著	顕著	顕著	顕著
NF3スパッタ状態		良好	—	良好	良好	良好	良好
C12腐食減量	μm/hr	1.8	4	0.9	1.7	1	0.9
C12腐食形態		濃化	—	顕著	顕著	顕著	顕著



【0051】（実験2：実施例21-26および比較例21-23）

実験1と同様にして各焼結体を製造した。ただし、マグネシアの代わりに、イットリア、イッテリピア、セリア、酸化サマリウム、酸化ランタン、ジルコニアをそれぞれ外配にて添加した。添加量、焼成温度等は表1、表2に示す。

【0052】得られた各円盤状焼結体（直径 $\phi$ 100 mm×厚さ25 mm）から、縦20 mm、横20 mm、厚さ2 mmの平板形状の試験片を切り出した。試験片の加圧面（円盤の主面）を耐蝕面とし、側面（主面に垂直な面）を副面とした。

【0053】腐食試験の方法は実験1と同じであるが、腐食速度に加えて、腐食形態を走査型電子顕微鏡観察により評価した。腐食面に助剤成分が濃化していたものを「濃化」に分類した。助剤成分の濃度が試験前より低いもの、あるいは珪素以外に金属元素が検出されなかったものを、「濃化せず」に分類した。

【0054】例えば、実施例23の試験片を塩素系ガスによる耐蝕性試験に供した後の表面を、走査型電子顕微鏡によって観察した結果を図2に示す。腐食生成物の間で融着が生じており、この融着によって腐食速度が低下したものと思われる。

【0055】更に、フッ素系ガスに対する耐蝕性試験において、「スパッタ状態」を評価した。試験片と同形状の石英ガラス片を隣接させ、腐食試験と同条件にて $\text{NF}_3 + \text{Ar}$ によるイオン衝撃に2時間曝した。試験片から添加物や不純物がスパッタされると、石英ガラスのエッチングが妨げられ、結果として石英ガラス片のうちエッチングが妨げられた部分のみが柱状に残存する（柱状の非腐食部が生成する）。曝露の後、石英ガラスを走査型電子顕微鏡観察して非腐食部を観察した。非腐食部が観察されない場合を「良好」、若干観察される場合を「有り」、容易に観察される場合を「顕著」とした。

【0056】比較例21において、試験片に隣接させた石英ガラス片の $\text{NF}_3$ 曝露後の断面の走査型電子顕微鏡写真を、図3に示す。図3において縦方向に向かって試験片の腐食が進行した。石英ガラスには、写真において縦方向に向かって柱状の非腐食部が生成していた（スパッタ現象が生じていた）。

【0057】

【表 2】

	単位	実施例 2 5	実施例 2 6	比較例 2 1	比較例 2 2	比較例 2 3	比較例 3 1
添加剤（金属元素として）	モル%	Sm: 4	La 5.2	Y:5 および Al:13.5	Y : 0.5	Zr: 4.5 および Al: 8.2	Si : 20
焼成温度	℃	1850	1850	1750	1900	1750	2000
気孔率	%	1	0	0	8	2%	1
密度	g/cm <sup>3</sup>	3.19	3.22	—	3.11	3.20	3.12
配向指数 耐蝕面 - 副面間		2.5	2.7	1.7	1.2	1.1	1.3
配向指数 2つの副面間		1.03	0.99	1.04	1.03	0.98	1.02
熱膨張係数	ppm/℃	3.3	3.3	3.4	3.1	—	3
熱伝導率	W/mK	26	31	25	12	—	—
4点曲げ強度	MPa	700	730	750	620	560	600
体積抵抗率	Ωcm	—	—	—	1.E+16	—	—
焼結体中の I a 元素の含量	wt ppm	2	3	40	10	9	約600
4 a - 3 b 族元素の含量	wt ppm	22	35	約50000	43	約30000	230
F の含量	wt ppm	<1	<1	—	—	—	—
C l の含量	wt ppm	35	43	—	—	—	—
N F 3 腐食減量	μm/hr	5	4	11	22	20	20
N F 3 腐食形態	μm/hr	顕著	顕著	顕著	若干	若干	濃化なし
N F 3 スパッタ状態		良好	良好	顕著	良好	顕著	有り
C l 2 腐食減量	μm/hr	0.8	1.2	23	18	30	30
C l 2 腐食形態		顕著	顕著	顕著	若干	若干	濃化なし

【0058】（実験3：比較例31）

実験1、2との比較を目的に、窒化珪素原料にシリカガラスのみ添加した系に

についても調査した。この系については、カプセルHIP（ホットアイソスタティックプレス）法により焼結させた。焼成時の圧力は200Mpaである。成形時のプレス面が耐蝕面となるよう切り出し、実験2と同様の評価を行った。この結果、焼結による高純度化の効果は認められず、逆に純度が下がる結果となった。

【0059】窒化珪素の結晶系は、いずれの実施例、比較例においても $\beta$ 型であった。ホットプレス法を用いても、配向の度合は必ずしも同じとは限らず、助剤の種類等により異なり、2a、3a族（ランタノイド含む）の添加が好ましいことが判る。2つの副面間の配向指数は、いずれの実施例、比較例においても1に近く、実質的に無配向と言える。耐蝕面と副面との間の配向指数を1.5以上とすることにより、試験片の耐蝕性が著しく向上し、腐食減量が低下した。

【0060】焼結体中の不純物の量は、原料に含まれる不純物より少なく、本製法により高純度化していることが判る。高純度化の理由は必ずしも定かではないが、窒化珪素原料中の適量のフッ素、塩素が金属元素と反応してハロゲン化物を形成し、焼成中に蒸発したことが考えられる。また、成形体を覆ったカーボンシートは、モールド材に用いられるカーボンより反応性が高いことから、カーボンシートとの反応により、高純度化されたことも考えられる。ちなみに、灰分0.5重量%を超えるカーボンシートを使用した場合は、このような純化作用は認められなかった。

#### 【0061】（実験4）

実施例21の材料によって、直径 $\phi$ 6インチウエハー用のフォーカスリング、及びダミーウエハーを作製した。ホットプレス面が耐蝕面（曝露面）となるように機械加工した。上記の実験と同様の腐食試験を行い、実施例21の試験片と同等の結果が得られることを確認した。

#### 【0062】

【発明の効果】以上述べたように、本発明によれば、イオン衝撃をもたらす腐食性ガスに対して曝露されるべき耐蝕面が設けられている耐蝕性部材において、窒化珪素焼結体を耐蝕面に利用しつつ、かつこの耐蝕面の耐蝕性を向上させることができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の耐蝕性部材を示す概略斜視図である。

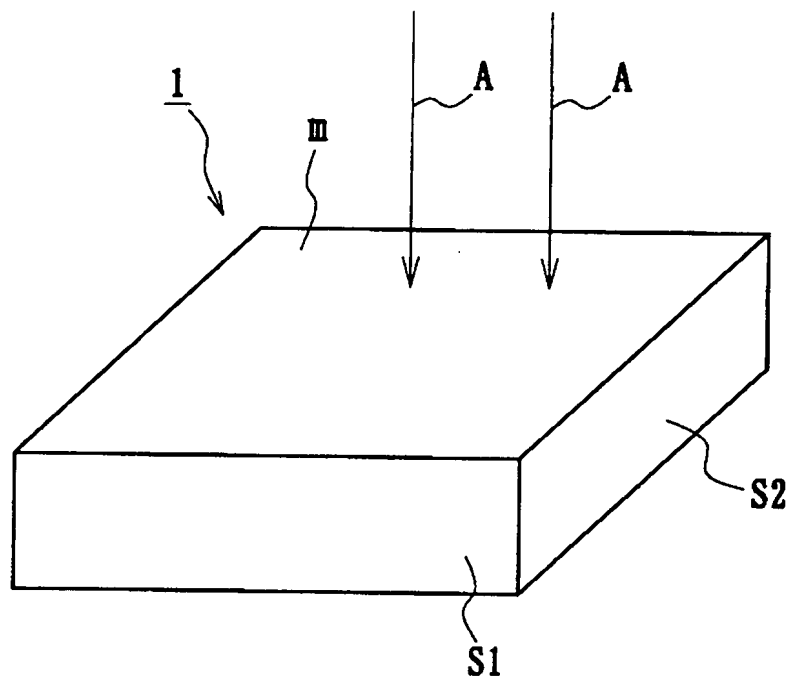
【図 2】実施例 2 3 の試験片を塩素系ガスによる耐蝕性試験に供した後の表面を示す走査型電子顕微鏡写真である。

【図 3】比較例 2 1 において、試験片に隣接させた石英ガラス片の  $\text{NF}_3$  曝露後の断面の走査型電子顕微鏡写真を示す。

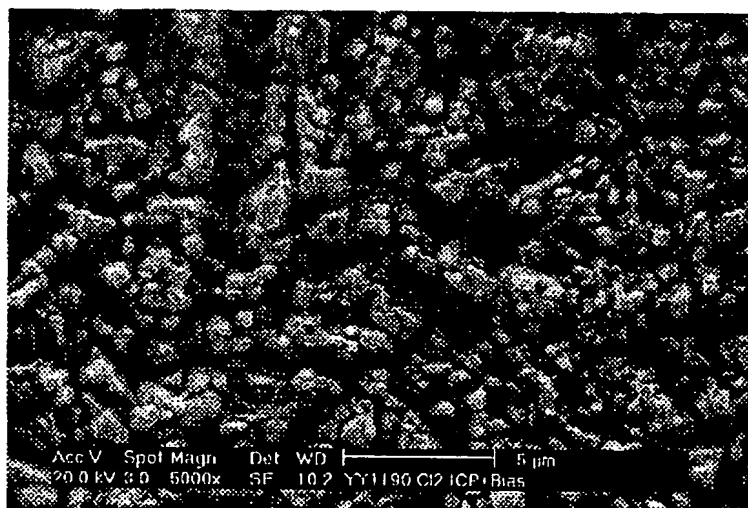
【符号の説明】 1 耐蝕性部材                      m 耐蝕面                      s 1、s 2 副面  
A 腐食性ガス

【書類名】 図面

【図 1】

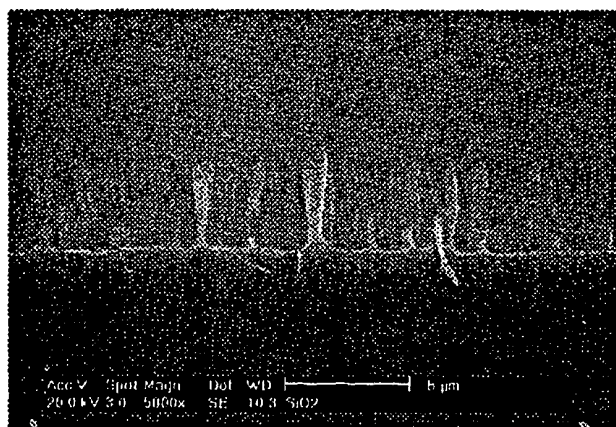


【図 2】



実施例 2 3 の塩素腐食試験後の表面 S E M 写真

【図 3】



- ←試験前の表面
- ←スパッタ現象により残存し
- ←試験後の表面

比較例 2 1 に隣接させた石英ガラスのNF 3 試験後の断面SEM写真

(「スパッタ状態」顕著な一例)

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 イオン衝撃をもたらす腐食性ガスに対して曝露されるべき耐蝕面が設けられている耐蝕性部材において、窒化珪素焼結体を耐蝕面に利用しつつ、かつこの耐蝕面の耐蝕性を向上させる。

【解決手段】 耐蝕性部材 1 の少なくとも一部が開気孔率 5 % 以下の窒化珪素焼結体からなる。この焼結体が耐蝕面 m を構成している。前記焼結体の耐蝕面 m と垂直に交わる面を副面としたとき、互いに垂直方向に位置する 2 つの副面 s 1 と s 2 との間の配向指数が 0. 8 以上、1. 2 以下であり、耐蝕面 m と副面 s との間の配向指数が 1. 5 以上である [副面 s 1 と s 2 との間の配向指数 =  $\frac{I_{s1}(320)}{I_{s1}(320) + I_{s1}(002)} \bigg/ \frac{I_{s2}(320)}{I_{s2}(320) + I_{s2}(002)}$  ] 「耐蝕面と副面との間の配向指数 =  $\frac{I_m(320)}{I_m(320) + I_m(002)} \bigg/ \frac{I_s(320)}{I_s(320) + I_s(002)}$  ]

【選択図】 図 1

特2000-318125

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004064]

1. 変更年月日 1990年 8月24日

[変更理由] 新規登録

住 所 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号

氏 名 日本碍子株式会社



US 0998254203P1



Creation date: 25-07-2003  
Indexing Officer: PHOENIX - PHOENIX  
Team: PhxAdministrator  
Dossier: 09982542

Legal Date: 16-11-2001

No.	Doccode	Number of pages
1	CTMS	1

Total number of pages: 1

Remarks:

Order of re-scan issued on .....